天然産二硫化モリブデンの走査トンネル顕微鏡(STM)画像

吉　川　和　男
群馬大学教育学部地学教室
岸　岡　真　也
群馬大学教育学部化学教室
(2012 年 9 月 26 日受理)

Imaging of natural β-MoS_2 by scanning tunneling microscopy

Kazuo YOSHIKAWA
Department of Earth Science, Faculty of Education, Gunma University,
Maebashi, 371-8510, Gunma, Japan
Shin-ya KISHIOKA
Department of Chemistry, Faculty of Education, Gunma University,
Maebashi, 371-8510, Gunma, Japan
(Accepted on September 26th, 2012)

ABSTRACT

Natural β-MoS_2 molybdenite, delivered in Gunma Prefecture was imaged using scanning tunneling microscope (STM) under ambient condition. Before imaging, the crystal structure was confirmed by X-ray powder diffraction analysis and the lattice constants and the unit cell volume were determined as a＝0.31619(2) nm, c＝1.2305(2)nm and 0.10653(2)nm^3, respectively. STM images of natural β-MoS_2 clearly showed that the surface structure was (0001) basal plane as pioneering studies indicated. Conditions for STM sample preparation of natural minerals were briefly discussed and the usage of STM images in the lecture of crystallographic science for under graduate level was considered.

Ⅰ．はじめに

固体を扱う科学分野の教育では，結晶についての理解を深めさせることが重要である。結晶とは，構成元素が三次元的に規則正しく配列したものである。言い換えると，すべての結晶には単位となる平行六面体（単位格子）が存在し，それが規則正しく積層することで目に見える大きさの結晶が形成されることになる。各結晶の単位格子の形と大きさ（格子定数）は X 線回折法により正確に求められる。しかし，多くの無機結晶ではこの大きさは nm のオーダーであり，直接に目で見ることはできない。従来，結晶における規則正しい元素の配列の視覚化（格子像）は高分解能電子顕微鏡（HRTEM）を用いてのみ可能であった。

近年，走査トンネル顕微鏡（Scanning tunneling microscope, STM）の改良と低価格化のため，研究施設以外でも STM の設置が可能となり，物質の格子

像観察が教育現場でもできるようになってきた。STM を用いて単位格子を視覚的にとらえることで，構成元素の規則正しい配列を直接に理解することが可能となり，また，結晶成長中の生成環境の変化や，結晶の化学組成の変動（固溶体の形成）による結晶構造の変化（ミクロな配列の乱れ）も比較的容易に直視できる可能性が生まれた。教育現場への STM の導入は，X 線や電子線による研究結果と有機的に結びつけることで，学生等の「結晶」への理解を大きく促進させることが期待される。

本報告では，教育学部化学教室に新たに設置された STM を用い，天然産の鉱物に対する測定条件と測定精度の検討結果及び学校教育における STM 像活用の可能性と限界についての検討結果を報告する。

II．STM とは

走査トンネル顕微鏡（STM）については，橋詰・一杉(2011)に詳しくまとめられているが，ここではその原理・歴史・研究例について簡単にまとめる。

原理

先端を原子レベルで鋭くした金属製の探針と導電性の試料の間に±数 mV～数 V のバイアス電圧を印加し，両者の距離を nm のオーダーまで接近させていくと，探針を構成する金属の電子雲と試料固体表面側の電子雲の重なりが生じ，ポテンシャルエネルギー障壁があるにもかかわらず，探針－試料間を電子が量子力学的にトンネル移動して数 pA～数 nA オーダーのトンネル電流が生じる(Chen, 2008)。量子力学での一次元トンネル効果のモデルによると，トンネル電流 I は探針－試料間距離 d に対して指数関数的に減衰することが知られている。このとき I は d に対して非常に敏感に変化する。このことを利用し，I を一定に保つように探針（もしくは試料）の位置を z 軸のピエゾ素子へ電圧を印加して制御することで d を極めて高精度に一定に保持することができる。この状態で探針を xy 面内で走査させて，それぞれの xy 位置における z 軸ピエゾ素子への印加電圧をデータとして取り込み記録して，それを画面に濃淡表示させることで，試料固体表面の原子オーダーの凹凸情報を得ることができる。

歴史

1978 年 IBM チューリッヒ研究所（IBM Zurich Research Laboratory）の Rohrer と Binnig は超伝導のジョゼフソン接合に関連して，絶縁体薄膜の局所的な成長過程と電気的性質に関する研究プロジェクトを開始した。二人は微小領域におけるトンネルスペクトロスコピーを行う準備として，真空トンネル効果の実験に着手し，金属針がトンネルスペクトロスコピーの局所的な電極となるだけでなく，金属針を試料面で二次元走査すれば，従来と全く異なる原理に基づく顕微鏡となることに着目した。このことが新しい原理の顕微鏡である STM の開発につながった(松井, 2002)。その 2 年半後に $CaIrSn_4$ 単結晶表面の単原子ステップ像の観察に成功し，これは世界で初めての原子スケール分解能の実空間像となった。

研究例

STM は導電性を持つ固体表面の観察や物性測定のために，幅広く使用されている。その領域は金属や半導体，有機物である導電性高分子材料に限らず，天然の鉱物試料まで多岐にわたっている。また，STM から発展した原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）などの走査プローブ顕微鏡（SPM）とともに，単なる計測機器としてではなく，原子分子操作のツールとしてナノテクノロジーでの活用が現実のものとなりつつある。とりわけ，STM の計測装置としての価値を決定付けた研究例として，Si(111)7×7 表面の STM 像が挙げられる(Binnig et al., 1983)。この STM 像をきっかけとして当時 20 年近く論争となっていた Si(111)7×7 再構成の構造が決定されるに至り，Binnig と Rohrer は 1986 年にノーベル物理学賞を授与された。Si 半導体の表面研究は産業的にもまた基礎科学でも重要であり非常に注目されていたため，STM の原子レベル研究よる半導体表面の科学はこのあと飛躍的に発展した。

Ⅲ．測定試料及び測定方法

従来，STM 像の測定例は数多くあるが，天然産無機結晶の測定例は多くなく，またそれらの測定法も高真空下で行うなど，特殊な操作を必要とするものであった（たとえば Eggaleston and Hochella, Jr., 1993 など）。そこで本研究では，当化学教室に STM が設置されたのを契機に天然産無機結晶の STM を用いての格子像を大気下，常温で特殊な除振台などを使用しない通常の実験室環境で測定することを試みた。STM 用の試料は導電性を有することが必要である。そこで群馬県内産鉱物の中からに硫化モリブデン（β-MoS_2：輝水鉛鉱，molybdenite）を取り上げて研究用試料とし，格子像観察のための測定方法及び測定条件の検討を行った。

（i）測定試料

天然産二硫化モリブデンは群馬大学教育学部地学教室所蔵の輝水鉛鉱（六方晶系，2H）を試料とした。産地は群馬県みなかみ町，利根川源流域の水長沢である。輝水鉛鉱は石英脈中に散在し，直径 35 mm ほどの結晶も見られる。その産状は典型的なモリブデン－石英脈と考えられる（木崎・新井, 1955；西沢, 1957；新井, 1964；吉川ほか, 2013）。この標本より分離された径数 mm の輝水鉛鉱を測定試料とした。

本試料を粉末 X 線回折法で検討したところ，すべての回折線が 2H 型として指数付された（JCPDS カード 37-1492 を参照）。それより求めた格子定数は，a＝0.31619（2）nm，c＝1.2305（2）nm であり，単位格子体積（V）は 0.10653（2）nm^3 であった。なお，格子定数計算のための粉末 X 線回折パターンの測定は，石英製モノクロメーターで単色化された Cu Kα_1 線を用い，Guinier-Hägg カメラにて行った。この際，回折角補正のため，内部標準物質として NaCl を用いた。格子定数の計算は，16 本の回折線を用い，三浦（2003）による格子定数計算プログラム（CellCalc）にて行った。

（ii）STM 測定法

STM 測定に使用した easyScan2 STM（Nanosurf 社）を Fig. 1 に示す。本装置は基礎研究よりも教育用に特化して開発されており，スキャンヘッド本体は直径 70mm，重さ 350g と非常に小型軽量であるが，特殊な除振台などを用いなくても大気中の STM 測定での典型試料であるグラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite；HOPG）の表面測定での原子分解能が保障されている。本測定においても標準試料として装置に付属したグラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite；HOPG）を使用し，原子分解能の確認を行った。STM 探針は先端が鋭いほど分解能が高いデータが得られるが，それだけ作製が困難となる。超高真空下や溶液中の電気化学環境での STM 測定では電解研磨したタングステンの探針が，大気中での STM 測定では Pt/Ir 合金の探針が使用されることが多い。easyScan2 STM 取扱説明書では直径 0.25mm の Pt/Ir 合金線（80%/20%）をニッパで引き裂くように切断して使用することが推奨されている。この操作は大気中での HOPG 表面の原子分解能 STM 像が得られる可能性が高く，一般に機械研磨（mechanically polishing）と称されて多用されている。本測定では，機械研磨より鋭い探針を得やすい電気化学研磨を採用し 2 M（mol dm^{-3}）NaCl 水溶液中で直径 0.25mm の Pt/Ir 合金線（80%/20%）先端に交流エッチングを行うことで作製した探針を使用した（Fig. 2）。

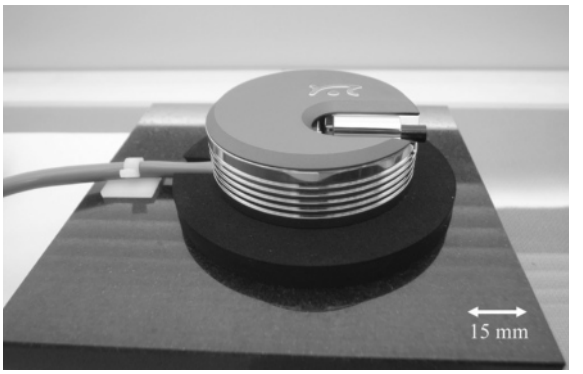

Fig. 1 Nanosurf 社製 easyScan2 STM ヘッド．
（写真左右 15cm）

得られた STM 画像は SPM 用画像処理ソフトウェア Gwyddion（Necas and Klapetek, 2012）を用いて，走査ドリフトの除去や傾き補正を行った。

Ⅳ．測定結果

Fig. 3 と Fig. 4 に HOPG 表面の STM 像を示す。それぞれ走査範囲は 10nm×10nm，3nm×3nm の領域である。HOPG は測定直前に大気中でセロテープにより表面をへき開して使用した。原子レベルでの分解能がよく分かる。規則正しく並んだ明るく見える部分が層状の同一平面で単位をなす 6 個の炭素原子のうち下層に炭素原子がない 3 個に相当すると解釈されている。一般にバイアス電圧が数十 mV での STM 原子分解能観察では探針と試料表面の接触が起こっており，トンネル電流だけではなく接触起電力を画像化している可能性が指摘されている。本測定でのバイアス電圧＋0.2V は非接触で測定が行われていると考えられる電圧であるといえる。

Fig. 5 と Fig. 6 に β-MoS_2 の STM 像を示す。それぞれ走査範囲は 10nm×10nm，5nm×5nm の領域である。Fig. 3 での解像度で規則的な原子配列が見えている。さらに高倍率での Fig. 4 でははっきりと原子レベルでの観察がなされていることが分かり，これまで多くの STM 観察で報告されてきたように MoS_2 の表面が平滑な(0001)basal plane で構成されていることを裏付けている（たとえば Komiyama et al., 2004)。

Fig. 2(**a**) 機械研磨で作製した Pt/Ir 探針．（直径 0.25mm）

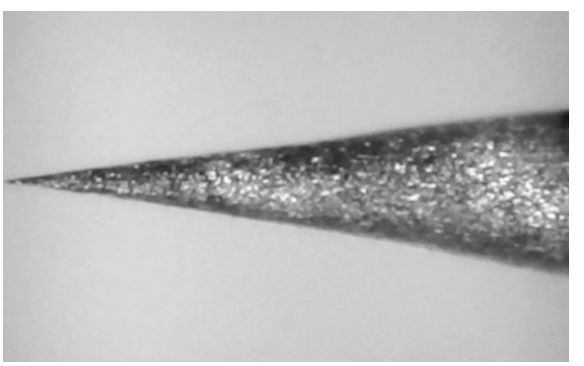

Fig. 2(**b**) 電気化学研磨で作製した Pt/Ir 探針．（直径 0.25mm）

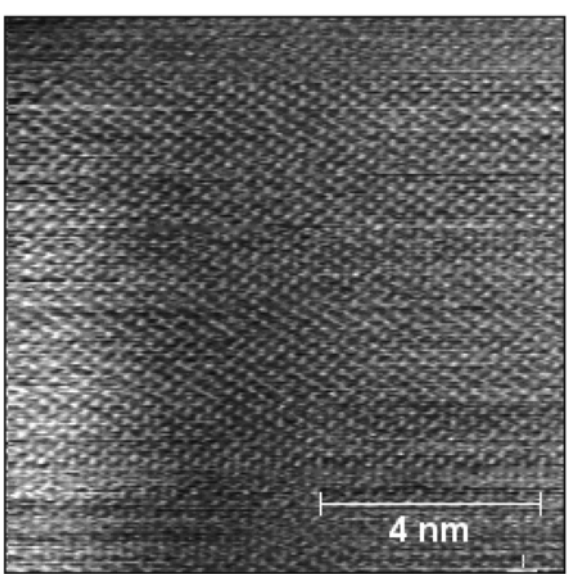

Fig. 3 HOPG 表面の STM 像． トンネル電流 It＝1.6nA，バイアス電圧 E＝＋0.2V，走査領域 10nm×10nm，z 軸フルスケール 0.11nm．

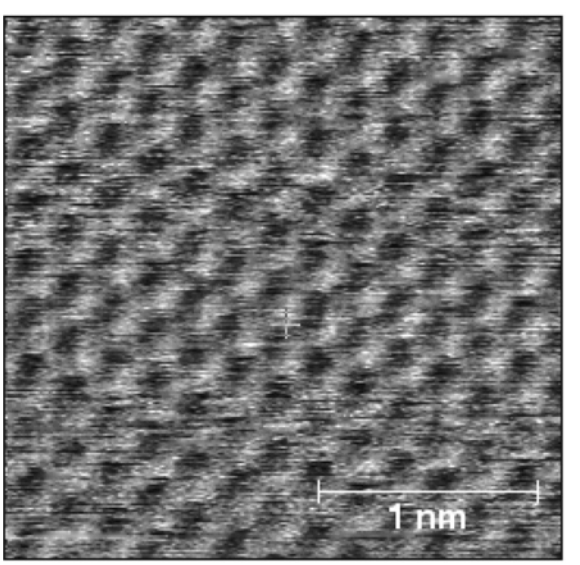

Fig. 4 HOPG 表面の STM 像． トンネル電流 It＝1.6nA，バイアス電圧 E＝＋0.2V，走査領域 3nm×3nm，z 軸フルスケール 0.09nm．

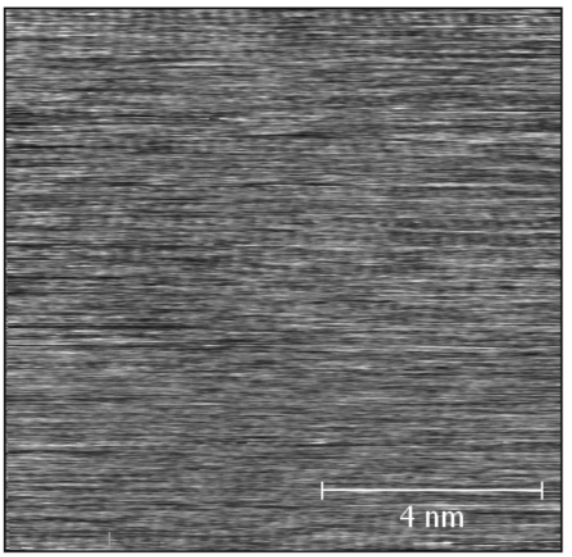

Fig. 5 β-MoS_2 表面の STM 像．　トンネル電流 It＝0.8nA，バイアス電圧 E＝＋0.25V，走査領域 10nm×10nm，z 軸フルスケール 0.30nm．

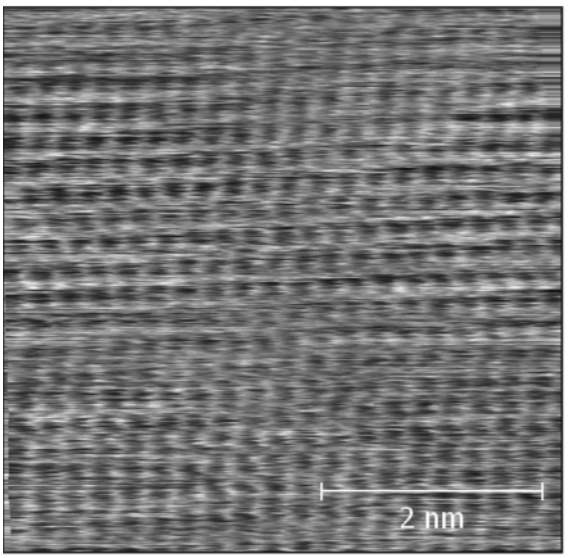

Fig. 6 β-MoS_2 表面の STM 像．　トンネル電流 It＝0.8nA，バイアス電圧 E＝＋0.25V，走査領域 5nm×5nm，z 軸フルスケール 0.25nm．

Ⅴ．考　察

Ⅴ－1　天然産無機結晶の格子像観察のための測定試料について

本報告では天然産二硫化モリブデンを用いれば，通常の実験室環境下で，その STM 像の観察が可能であることを示した。天然産二硫化モリブデンの STM 像観察に成功した理由を考察し，他の天然産無機結晶への観察対象への拡大について検討する。STM 測定を行う際に探針を試料表面にアプローチするためには，一辺が数 nm から数 100nm に渡る領域が原子レベルで平滑であることが不可欠である。また，大気中で測定を行う場合は表面が汚染や酸化を受けずに安定であることも必要である。従って，一般には天然産無機結晶の STM による格子像観察のための測定条件として i）十分な電子伝導性を有し，ii）セロテープなどを使って表面をへき開することで新鮮な原子平坦面を露出させることができ（層状構造を持つ化合物など），iii）またその表面が大気中で安定である，といった条件が必要であり，それらの条件を満たす試料であれば STM 測定を行うことができる可能性がある。本研究で用いたβ-MoS_2 は肉眼で金属光沢を有し，また数 mm 四方の平坦な領域があり雲母のように一方向に完全なへき開を有する鉱物であったため，HOPG での測定と同様にセロテープで容易にへき開することが可能であった。このことが，比較的良質の STM 像が得られた理由と考えられる。天然産無機結晶の場合 i)～iii) の条件を十分に満たすものはあまり多いとはいえない。割れ方の特徴としてへき開を有する伝導性鉱物も少なくないが，セロテープの粘着力でへき開させることが可能な鉱物は相当に限定されてしまう。測定対象を拡げるには，適当なへき開片を得る方法が課題となる。へき開の発達した鉱物を乳鉢等で機械的に粉砕し，それを水中に分散させることで適当なへき開片を得る方法も検討の価値がある。NaCl 型の構造をもつ結晶は{100}に完全なへき開を有する。この結晶構造をもつ硫化鉛（PbS：方鉛鉱）は導電性鉱物であり，入手の容易な鉱物でもある。STM 像の測定対象として有力な天然無機結晶であると考えられる。さらに，等軸晶系の硫化亜鉛（ZnS：閃亜鉛鉱）も {011} に完全なへき開を有し，入手の容易な鉱物である。この鉱物は Zn の一部を Fe が置換して産出することの多い鉱物であり，この点においても STM 像での観察に興味が持たれる。

Ⅴ－2　教育現場における STM 像

原子分子の概念は高等学校や大学初年の化学や物理の講義内容でも取り上げられているが，超高真空など特殊な測定環境を用いる大型装置を用いなければ可視化することは困難であるように考えられてきた。高エネルギーのプローブを用いる各種分光測定法や高分解能電子顕微鏡などがその例である。STM も低温や超高真空，高磁場などの特殊な環境での物性測定などで使用される場合は教育現場から遠い実験装置である。しかし，最近では大気中での原子分解能観察といった用途に限定すれば，原子分子の存在を実感するのに気軽に使用できるところまで普及が進んできた。教育学部での理科の授業の一つ「鉱物の科学」では X 線を用いて結晶の格子定数を実際に測定する内容を含んでいる。そこでは結晶の粉末 X 線回折パターンより各回折線の回折角を高精度で測定し，それより計算によって単位格子の形と大きさを求めさせている。そのようにして求めた単位格子が三次元的に規則正しく積み重なることで，その物質特有の外形を有する結晶が形成されることを理解させることがこの授業の目標の一つである。2012 年度の授業では，STM による格子像を授業に取り入れたところ，計算で求めた単位格子が STM 画像上のどの部分に相当するかということ及びそれが二次元的には規則正しく配列していることを直視できたことで，結晶への理解が深まったことが実感された。授業のみならず大学の卒業研究等も含め，教育現場での STM 像の活用が期待される。しかし，天然産鉱物としては，二硫化モリブデンはやや産出の稀な鉱物であり，レアメタルとして取り上げられている割には認知度の低い鉱物である。雲母，石英（水晶），方解石などを測定試料にできれば，より教育効果も高められると考える。測定試料表面に伝導性を必要としない AFM は，発明当初は原子分解能を有しなかったが，装置開発が進み超高真空環境下では STM の探針に相当するカンチレバー先端と試料表面が非接触での測定方法（非接触周波数変調型 AFM, FM-AFM）が開発され，原子分解能が達成された（Giessibl, 1995）。近年，困難と思われていた大気中や溶液中でも FM-AFM での測定が実現し，非導電性試料表面も大気中や溶液中など一般的な測定条件の下での原子分解能観察が現実のものとなりつつある（Fukuma et al., 2005）。今後 STM と合わせて AFM の導入が実現すれば非導電性無機結晶や生物由来の天然試料など測定対象範囲が一層広がり，さらに大きな教育効果が期待される。

引用文献

新井房夫（1964） 群馬県の地質と地下資源．20 万分の 1 群馬県地質図説明書．内外地図㈱，64p

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E.（1983） 7×7 reconstruction on Si（111） resolved in real space. Phys. Rev. Lett., **50**, 120-12

Chen, C.J.（2008） Introduction to Scanning Tunneling Microscopy 2nd Ed. Oxford Science Publications

Eggaleston, C.M. and Hochella, Jr. M.F.（1993） Tunnelign spectroscopy applied to PbS（001）surfaces : Fresh surfaces, oxidation, and sorption of aqueous Au. American Mineralogist **78**, 877-883

Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. and Yamada, H.（2005） True molecular resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy. Appl. Phys. Lett., **86**, 193108

Giessible, F.J.（1995） Atomic resolution of silicon（111）-7×7 surface by atomic force microscopy. Science, **267**, 68-71

橋詰富博・一杉太郎（2011） 走査トンネル顕微鏡技術．岩波書店

木崎善雄・新井房夫（1955） 奥利根地域概査報告．群馬県商工課，16p

Komiyama, M., Kiyohara, K., Li, Y., Fujikawa, T., Ebina, T., Kubota, T. and Okamoto, Y.（2004） Crater structures on a molybdenite basal plane observed by ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and its implication to hydrotreating. J. Mol. Catal. A, **215**, 143-147

松井 誠（2002） 走査トンネル顕微鏡発明史の光と影に見る先端科学技術研究における成功要因．研究技術計画，**17**，212-221

三浦裕行（2003） CellCalc : Windows 上の格子定数計算プログラム．日本結晶学会，**45**（2），145-147

Nečas, D. and Klapetek, P.（2012） Gwiddion : An open-source software for SPM data analysis. Cent. Eur. J. Phys, **10**, 181-188

西沢章三郎（1957） 奥利根鉱山の概況．鉱山地質，**7**，p241

吉川和男・星野杏奈・豊田美希（2013） 群馬県内産輝水鉛鉱の産状．群馬大学教育学部紀要，自然科学編，61 巻，21-33